

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-075493
(43)Date of publication of application : 06.06.1980

(51)Int.CI. C10L 7/00

(21)Application number : 53-149819 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
NIPPON CREATE KK

(22)Date of filing : 04.12.1978 (72)Inventor : AOTANI SEIJI
KANAYAMA HISANORI
HIDAKA TAKASHI

(54) PREPARING HYDROCARBON SOLID

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrocarbon solid material (solid perfume agent) not causing syneresis during storage at low and high temperatures by using a small amount of alcs. and water together when mixing sodium stearate into hydrocarbon cpd.

CONSTITUTION: A compsn. consisting of (a) about 5W15wt% of sodium stearate, (b) about 40W93wt% of hydrocarbon cpd. (volatile liq. material having about 130W280° C b.p. main fraction such as terpenes, essentials) (c) about 1W50wt% of alcs. (ethanal, carbitols), (d) about 0.2W20wt% of water, and (e) about 0W 10wt% of perfume is heated and melted to be mixed, then poured into a proper mold and left at about 20W35° C to be solidified, thereby providing a hydrocarbon solid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(11) 特許出願公開

(12) 公開特許公報 (A)

昭55—75493

(51) Int. Cl.³
C 10 L 7/00

識別記号

府内整理番号
6794—4H

(13) 公開 昭和55年(1980)6月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

(4) 炭化水素固形物の製造方法

東京都杉並区下高井戸 5—5—
15

(21) 特願 昭53—149819

(22) 出願 昭53(1978)12月4日

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24
号

(23) 発明者 青谷征二

横浜市緑区青葉台2—29

(24) 発明者 日山久範

日本クリエート株式会社
東京都中央区築地2—11—24

町田市小川2—23—8

(25) 発明者 日高隆

代理人 弁理士 奥山尚男

明細書

のいすれかに記載の方法。

1. 発明の名称

炭化水素固形物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ステアリン酸ナトリウム、炭化水素化合物、アルコール類および水から主としてなる組成物を加熱溶解混合し、注型後冷却固化させることを特徴とする固形物の製造方法。
- (2) 炭化水素化合物が、テルペン類、植物精油および主留分の沸点が130～280℃の飽和炭化水素系石油留分から選ばれた少くとも一種である特許請求の範囲第(1)項記載の方法。
- (3) アルコール類がエタノールまたはカルピトールである特許請求の範囲第(1)項記載の方法。
- (4) ステアリン酸ナトリウムが5～15重量%、炭化水素化合物が40～93重量%、アルコール類が1～50重量%、水が0.2～20重量%である特許請求の範囲第(1)項、第(2)項または第(3)項

3. 発明の詳細な説明

本発明はステアリン酸ナトリウムを固化剤とし、炭化水素化合物または、香料などの成分を含有する炭化水素化合物を固化することを特徴とする炭化水素固形物の製造方法に関する。

本発明の方法により得られた炭化水素固形物は柔軟のマスクあるいは居室等に快い香りを漂わせるのに適した固形芳香剤として好適に用いることができる。

従来の固形芳香剤はカラゲニンを固化剤とし、香料を分散させた水性固形物が大部分を占めている。このものは香料の選択はかなり任意で、毒性が無く、燃焼しないという長所があるが、水性であるために水を分離しやすく、しばしば商品価値を失なうようになる。特に凍結すると、固形物の組織がくずれ、解凍した時に大量の水分を分離するという問題がある。また、耐熱性に乏しく、約60℃で溶融するために、一時的に高

本発明で用いられるステアリン酸ナトリウムは、必ずしも高純度のものは必要ではなく一般にステアリン酸ナトリウムとして販売されている工業製品を使用できる。

炭化水素化合物は主留分の沸点が130～280℃程度の揮発性液状物質であり、テルペン類、植物精油および飽和炭化水素系石油留分などが用いられる。炭化水素化合物の沸点が130℃未満では、揮発速度が大きすぎ、また、いわゆる石油臭が強すぎ、さらに280℃を越えると揮発速度が小さいために用途が限定されてしまう。具体的な炭化水素化合物としては、α-ピネン、γ-ピネン、リモネン、フェランドレン、タルビレン、ミルセンなどのモノテルペングルコシ、カジネン、カリオフィリンなどのセスキテルベン化合物、テレピン油、シトロネラ油、オレンジ油、アピエス油などの植物精油、ミネラルターペン、ソルベント灯油などの石油留分があげられる。特に石油留分としては、アニリン点75～100、好ましくは80～90のパラフィン類、主

- 4 -

時にさらされる用途、例えば自動車内への試香には適さないものである。

一方、油性の固形芳香剤としてはリモネンをワックスなどで固化させたものが知られている。しかし、この方法では芳香成分がリモネンおよびその類似物質に吸られ、溶解温度は低く、またゲルの強度も不十分なものである。

本発明者らは従来の固形芳香剤の欠点を改良するため、経験研究した結果、炭化水素化合物はステアリン酸ナトリウムを混合しても固化しないが、これに少量のアルコール類と水を加えると、ステアリン酸ナトリウムは熱時炭化水素化合物に溶解し、冷却すると炭化水素化合物の強烈な固形物を形成することを見出し、この知見を基に本発明に到達した。

即ち、本発明は、ステアリン酸ナトリウム、炭化水素化合物、アルコール類および水から主としてなる組成物を加熱溶解混合し、注型後冷却固化させることを特徴とする固形物の製造方法である。

- 3 -

たはアニリン点40～90、好ましくは50～85のナフテン系炭素を含むパラフィン類が望ましい。

上記の石油留分は、それ自体香りを持たないか、あつても微かなもので本発明炭化水素固形物を油性芳香剤として使用する場合には固形物製造時に香料を混合することが必要である。また、上記テルペングルコシ、植物精油などは本発明において香料としても使用することができる。

アルコール類は多価アルコール、エーテルアルコールを含み、具体的にはエタノール、セロソルブ、メチルカルピトール、カルピトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールなどがあげられる。好ましいアルコール類はエタノールとカルピトールである。エタノールを用いると、溶解温度が50～70℃の、高揮発性の炭化水素固形物が得られる。カルピトールを用いると、耐熱性炭化水素固形物が得られ、溶解温度は90℃以上に達し、高温に連続保持しても、固形物の変質はなくなる。アルコール類が混合されない

場合には固形物は得られない。

水はステアリン酸ナトリウムを溶解するための必須成分であり、炭化水素化合物とアルコール類のみではステアリン酸ナトリウムを溶解することができない。水の量によって原料組成物の溶解温度を調節することができ、水が少ないほど溶解温度が高くなり、得られる固形物の溶解温度が高くなる。

必要に応じて混合する香料などの成分の種類は特に規定されるものではない。天然、合成、配合香料などを使用できる。固形物を芳香剤として使用する場合には水性固形芳香剤では分離しやすい油性の香料又はpHの影響を受けて変質しやすい香料などが適用可能になり、芳香剤として有用なものになる。

本発明炭化水素固形物の各構成成分の使用量は、固形物に対し

ステアリン酸ナトリウム	5～15重量%
炭化水素化合物	40～93重量%
アルコール類	1～50重量%

- 6 -

- 5 -

水 0.2 ~ 20 重量%
が好ましく、香料などの成分を混合する場合にはその成分を 10 重量% 以内の範囲で混合することが好ましい。

ステアリン酸ナトリウムが 5 重量% 未満では固体物の溶解温度が低く、また強度も不十分なものになる。ステアリン酸ナトリウムは固化剤であり有効成分の揮発後の残渣となるのであまり多く使用するべきではない。特に好ましい使用量は 6 ~ 10 重量% である。

炭化水素化合物は、40 重量% 未満では香料などの成分の混和性に問題を生じることがあり、例えば芳香剤としては香りの弱いものになる。93 重量% を越えると、ステアリン酸ナトリウムの溶解が困難になる。特に 50 ~ 91 重量% が好ましい。

アルコール類が 1 重量% 未満では、ステアリン酸ナトリウムの溶解量が少なくなり、固体物の強度が低下する。また、50 重量% を越えると揮発性に問題が生じ、例えば芳香剤としては適

- 7 -

特開昭55-75493(3)
さないことがある。特に 3 ~ 30 重量% が好適な使用量である。

水が 0.2 重量% 未満ではステアリン酸ナトリウムを必要量溶解できず、20 重量% を越えるとステアリン酸ナトリウムの溶解温度が低くなるため、耐熱性の乏しい固体物になるし、また相分離も起こつてくる。水は 0.5 ~ 10 重量% が特に好ましく、さらに、1 ~ 5 重量% の範囲で加工性と耐熱性のともにすぐれた固体物を得ることができます。

本発明の炭化水素固体物は一般には次のようにして製造される。

搅拌冷却器付き、または耐圧性の溶解槽に搅拌器と温度計を取りつけ、原料を投入し、搅拌しながら昇温する。ステアリン酸ナトリウムが溶解し、清潔な溶液になつたら成型容器に注入し、室温で放冷または必要に応じ急冷して固化させる。溶解温度と注型温度の差は 5 ℃ 以上、好ましくは 5 ~ 15 ℃ であるようとする。冷却固化温度は特に限定されないが通常 20 ~ 35 ℃ に放

- 8 -

して固化される。

本発明において、揮発性成分の保持力を高めるために、流動パラフィン、白色ワセリン、パラフィンワックス、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン（1,2-ポリブタジエンも含む）、ポリイソブレンなどの炭化水素系高沸点化合物、および高分子化合物を添加しても良い。これらは同時に固体物の強度を高める作用を有する。

また、炭化水素化合物が不飽和結合を有する場合、特にテルベン類を使用する時は老化防止剤を添加することが好ましい。老化防止剤としてはハイドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチルバラクレゾールなどのフェノール系老化防止剤が好適で、炭化水素化合物 100 重量部に対し、0.1 ~ 2 重量部加える。

本発明の方法で得られる炭化水素固体物は、固体芳香剤として使用される他、炭化水素固体物製造時に染剤などを添加し拡張性の大きいことをを利用して、皮膚、布等に塗布する塗布剤と

して使用することも可能である。

本発明の方法によれば、次の効果がある。

- (1) 挥発性の炭化水素化合物を固化することができます。
- (2) 冷却槽で使用または貯蔵する温度でも凍結せず、また低温、高温で長期保存しても融解しない炭化水素固体物を得ることができる。
- (3) 固体物の溶解温度を任意に調節でき、90 ℃ 以上で溶融しない炭化水素固体物を製造できる。
- (4) 固体物の強度は従来の水性カラゲニン固体物の強度よりも高い。
- (5) 前述の成形物の加熱溶液の粘度は低く、成型が容易である。

次に本発明を実施例によつて説明するが本発明の要旨を越えない限り本発明の実施例に限定されるものではない。

実施例 1 ~ 4

搅拌機、搅拌冷却器、温度計を取りつけた 200 × 3 口プラスコに表 1 の原料を入れ、か

- 10 -

きませながら表2の温度で加熱溶解した。次に溶液を成形容器に注入し、冷却することにより、固形芳香剤を得た。固形物の物性などを表2に示す。

表1. 配合処方

	実施例1: ステアリン酸ナトリウム リモネン エタノール 水			
1	10	50	40	10
2	6	90	10	3
3	10	70	30	3
4	10	90	10	2

表2. 塔解温度と固形物の物性

実施例 番号	塔解温度 (℃)	圧縮強度 (kg/cm²)	圧縮弾性率 (%)	減量率(%)	
				-15	35(℃)
1	53	1265	7.7	0.7	1.9
2	70	815	5.0	0.4	1.4
3	72	1431	5.1	0.5	1.6
4	75	1165	7.0	0.5	1.3

注: (1) 2φ × 3cm の円柱状試料を使用、テンションにて測定。

(2) 2 ~ 3φ の円柱状試料を 200 ℃ の密閉

- 11 -

特開昭55-75493(4)

容器に入れ、所定温度に 16 時間保持した後、室温に戻し、試料表面をぬぐつて重量を測定。減量を原試料に対するもので表わす。

実施例5, 6

実施例1と同様にして、表3の配合で固形芳香剤を作製した。物性などを表4に示した。

表3. 配合処方

	実施例6	5	6
ステアリン酸ナトリウム	7 (g)	7 (g)	
リモネン	100	—	
炭化水素化合物	—	95	
カルピトール	4	4	
水	1	2	
香 料	—	5	

注: (3) アニリン点 80 ℃、主成分の沸点が 170 ℃の石油系無臭溶剤。

- 12 -

表4. 塔解温度と固形物の物性

実施例6	塔解温度 (℃)	圧縮強度 (kg/cm²)	圧縮弾性率 (%)	減量率(%)	
				-17	35(℃)
5	90	1060	6.8	0.2	0.4
6	90	1175	9.1	0.1	0.7

固形物を密閉容器に入れ、80 ℃に連続 72 時間保持した。いづれも溶融せず、強度と弾性率を保持した。また液体の分離も認められなかつた。

実施例7

ステアリン酸ナトリウム 7 φ、リモネン 90 φ、ミルセン 2 φ、エタノール 10 φ、水 1.5 φ、2,6-ジ-1-ブチルバラクレゾール 0.5 φ、結合性 1,2-ボリブタジエン 1 φを混合、加熱溶解し、市販の固形芳香剤成型容器に注入後、冷却固化させた。得られた固形芳香剤は常用の使用形態で、レモン様の香りを長期にわたり保証された。残存率は 8.6 % であつた。また固形芳香剤を密閉状態で -15 ℃ と 45 ℃ に交互に 12 時間づつ、各 10 回保持したが、液体

- 13 -

の分離はまったく認められなかつた。また、固形物の圧縮強度は 1510 kg/cm²、圧縮弾性率は 7.6 % であつたが、保存後もほとんど低下しなかつた。

比較例1

リモネン 90 φ に水添ヒマツ油 6 φ、ポリエチレン 5.0 φ を加えて加熱溶解し、注型後冷却固化した。塔解温度は 70 ℃、圧縮強度は 297 kg/cm²、圧縮弾性率は 4.1 %、-15 ℃ の減量率は 0.7 %、35 ℃ では 1.1 % であつた。

本発明の固形芳香剤にくらべ、固化剤の使用量は多いにもかかわらず、強度は低く、軟らかいものであつた。

比較例2

カラゲニンを主体とする市販の水性固形芳香剤を加熱溶解した。塔解温度は 60 ℃ であつた。この浴液を実施例1と同様にして注型し、室温で冷却固化した。この固形物の物性を実施例1と同様にて測定した。この結果、圧縮強度は 750 kg/cm²、圧縮弾性率は 1.8 %、減量率は

- 14 -

特許昭55-75493(5)

15℃で6.1%、35℃で4.2%であり、-15
℃に保育したものは脆化していた。

- 15 -